



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002284574 A**(43) Date of publication of application: **03.10.02**

(51) Int. Cl. **C04B 35/46**  
**H01L 41/24**

(21) Application number: **2001087191**(22) Date of filing: **26.03.01**(71) Applicant: **TDK CORP**

(72) Inventor: **TSUKADA GAKUO**  
**HIROSE MASAKAZU**  
**TERAUCHI JUNJI**

(54) **MANUFACTURING METHOD OF PIEZOELECTRIC CERAMIC**

## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To realize an excellent piezoelectricity for a lead-free piezoelectric ceramic.

**SOLUTION:** In manufacturing a piezoelectric ceramic comprising a bismuth layer-structured compound containing MII (MII=Sr, Ba, or Ca), Bi, Ti, and O and

MIIBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>-type crystals, the calcined powder of the above, which shows both diffraction lines attributable to Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>-type crystals and MIIBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>-type crystals in its X-ray diffraction chart and has the ratio of diffraction line intensities of 0.052B/(A+B)20.82 (A and B = the highest diffraction line intensities of the former and the latter, respectively), is formed and sintered.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-284574  
(P2002-284574A)

(43) 公開日 平成14年10月3日 (2002.10.3)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I           | キーワード* (参考) |
|---------------------------|------|---------------|-------------|
| C 0 4 B 35/46             |      | C 0 4 B 35/46 | J 4 G 0 3 1 |
| H 0 1 L 41/24             |      | H 0 1 L 41/22 | A           |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-87191(P2001-87191)

(22) 出願日 平成13年3月26日 (2001.3.26)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社  
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 塚田 岳夫

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 廣瀬 正和

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電セラミックスの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 鉛を含まない圧電セラミックスにおいて、優れた圧電特性を実現する。

【解決手段】  $M^{1+}$  ( $M^{1+}$ はSr、BaおよびCaから選択される元素)、Bi、TiならびにOを含有するピスマス層状化合物であり、かつ $M^{1+}Bi,Ti,O_{1.5}$ 型結晶を含む圧電セラミックスを製造する方法であって、前記圧電セラミックスが、仮焼粉を成形して焼結することにより製造され、前記仮焼粉のX線回折チャートにおいて、 $Bi,Ti,O_{1.5}$ 型結晶に由来する回折線と $M^{1+}Bi,Ti,O_{1.5}$ 型結晶に由来する回折線とが存在し、 $Bi,Ti,O_{1.5}$ 型結晶に由来する回折線の最高強度をAで表し、 $M^{1+}Bi,Ti,O_{1.5}$ 型結晶に由来する回折線の最高強度をBで表したとき、 $0.05 \leq B/(A+B) \leq 0.82$ である圧電セラミックスの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $M^{1+}$  ( $M^{1+}$ はSr、BaおよびCaから選択される元素)、Bi、TiならびにOを含有するビスマス層状化合物であり、かつ $M^{1+}Bi,Ti,O_{1.5}$ 型結晶を含む圧電セラミックスを製造する方法であって、前記圧電セラミックスが、仮焼粉を成形して焼結することにより製造され、前記仮焼粉のX線回折チャートにおいて、 $Bi,Ti,O_{1.5}$ 型結晶に由来する回折線と $M^{1+}Bi,Ti,O_{1.5}$ 型結晶に由来する回折線とが存在し、 $Bi,Ti,O_{1.5}$ 型結晶に由来する回折線の最高強度をAで表し、 $M^{1+}Bi,Ti,O_{1.5}$ 型結晶に由来する回折線の最高強度をBで表したとき、

$$0.05 \leq B/(A+B) \leq 0.82$$

である圧電セラミックスの製造方法。

【請求項2】 前記仮焼粉が、 $B/(A+B)$ の相異なる複数種の仮焼粉の混合物である請求項1の圧電セラミックスの製造方法。

【請求項3】  $M^{1+}$ 中の原子比を $Sr_xBa_yCa_z$ で表したとき、

$$x+y+z=1、$$

$$0 \leq x \leq 1、$$

$$0 \leq y \leq 0.9、$$

$$0 \leq z \leq 1$$

である圧電セラミックスが製造される請求項1または2の圧電セラミックスの製造方法。

【請求項4】 ランタノイド酸化物を含有し、ランタノイドを $Ln$ で表したとき、原子比 $Ln/(Ln+M^{1+})$ が

$$0 < Ln/(Ln+M^{1+}) < 0.5$$

である圧電セラミックスが製造される請求項1～3のいずれかの圧電セラミックスの製造方法。

【請求項5】 Mn酸化物を含有する圧電セラミックスが製造される請求項1～4のいずれかの圧電セラミックスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レゾネータ、圧力センサ等の分野に幅広く応用可能な圧電セラミックスを製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】圧電体は、外部から応力を受けることによって電気分極が変化する圧電効果と、電界を印加することにより歪みを発生する逆圧電効果とを有する材料である。圧電体は、圧力や変形を測定するためのセンサ、レゾネータ、アクチュエータなどに応用されている。

【0003】現在実用化されている圧電材料の大部分は、正方晶系または菱面体晶系のPZT( $PbZrO_3-PbTiO_3$ 固溶体)系や、正方晶系のPT( $PbTiO_3$ )系などのペロブスカイト構造を有する強誘電体が一般的である。そして、これらに様々な副成分を添加

することにより、様々な要求特性への対応がはかられている。

【0004】しかし、PZT系やPT系の圧電材料は、実用的な組成ではキュリー点が $300 \sim 350^\circ\text{C}$ 程度のものが多い。これに対し現在のはんだ付け工程における処理温度は、通常、 $230 \sim 250^\circ\text{C}$ なので、キュリー点が $300 \sim 350^\circ\text{C}$ 程度の圧電材料ははんだ付け工程において特性劣化を生じやすい。しかも、鉛を含まないはんだ(鉛フリーはんだ)が実用化されると、はんだ付け工程における処理温度はさらに高くなる。したがって、圧電材料のキュリー点を高くすることは極めて重要である。

【0005】また、これら鉛系圧電材料は、低温でも揮発性の極めて高い酸化鉛( $PbO$ )を多量( $60 \sim 70$ 質量%程度)に含んでいるため、生態学的な見地および公害防止の面からも好ましくない。具体的には、これら鉛系圧電材料をセラミックスや単結晶として製造する際には、焼成、溶融等の熱処理が不可避であり、工業レベルで考えた場合、揮発性成分である酸化鉛の空気中への揮発、拡散量は極めて多重となる。また、製造段階で放出される酸化鉛は回収可能であるが、工業製品として市場に出された圧電材料に含有される酸化鉛は、現状ではその殆どが回収不能であり、これらが広く環境中に放出された場合、公害の原因となることは避けられない。

【0006】鉛を全く含有しない圧電材料としては、例えば、正方晶系に属するペロブスカイト構造の $BaTiO_3$ がよく知られているが、これはキュリー点が $120^\circ\text{C}$ と低いため、実用的ではない。また、特開平9-100156号公報には、ペロブスカイト構造の $(1-x)(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3-xNaNbO_3$ 固溶体が記載されているが、同公報にはキュリー点が $370^\circ\text{C}$ を超えるものは記載されていない。

【0007】キュリー点の高い圧電体としては、例えばビスマス層状化合物が知られている。しかし、鉛を全く含有しないビスマス層状化合物は、レゾネータに適用する場合に重要となる $Q_{\dots}$ が小さいという問題がある。 $Q_{\dots}$ とは、位相角の最大値を $\theta_{\dots}$ としたときの $\tan \theta_{\dots}$ である。すなわち、Xをリアクタンス、Rをレジスタンスとしたとき、共振周波数と反共振周波数との間における $Q(=|X|/R)$ の最大値である。 $Q_{\dots}$ が大きいほど発振が安定し、また、低電圧での発振が可能となる。

【0008】本発明者らは、特許第3032761号公報において、鉛を含有せず、かつ、 $Q_{\dots}$ が大きいビスマス層状化合物として、 $SrBi,Ti,O_{1.5}$ 系組成にランタノイドを添加した圧電セラミックスを提案している。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、鉛を含まない圧電セラミックスにおいて、優れた圧電特性を実現す

ることを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記(1)～(5)の本発明により達成される。

(1)  $M^{1+}$  ( $M^{1+}$ はSr、BaおよびCaから選択される元素)、Bi、TiならびにOを含有するピスマス層状化合物であり、かつ $M^{1+}Bi,Ti,O_{1.5}$ 型結晶を含む圧電セラミックスを製造する方法であって、前記圧電セラミックスが、仮焼粉を成形して焼結することにより製造され、前記仮焼粉のX線回折チャートにおいて、Bi、Ti、 $O_{1.5}$ 型結晶に由来する回折線と $M^{1+}Bi,Ti,O_{1.5}$ 型結晶に由来する回折線とが存在し、Bi、Ti、 $O_{1.5}$ 型結晶に由来する回折線の最高強度をAで表し、 $M^{1+}Bi,Ti,O_{1.5}$ 型結晶に由来する回折線の最高強度をBで表したとき、

$$0.05 \leq B/(A+B) \leq 0.82$$

である圧電セラミックスの製造方法。

(2) 前記仮焼粉が、 $B/(A+B)$ の相異なる複数種の仮焼粉の混合物である上記(1)の圧電セラミックスの製造方法。

(3)  $M^{1+}$ 中の原子比を $Sr_xBa_yCa_z$ で表したとき、

$$x+y+z=1、$$

$$0 \leq x \leq 1、$$

$$0 \leq y \leq 0.9、$$

$$0 \leq z \leq 1$$

である圧電セラミックスが製造される上記(1)または(2)の圧電セラミックスの製造方法。

(4) ランタノイド酸化物を含有し、ランタノイドをLnで表したとき、原子比 $Ln/(Ln+M^{1+})$ が

$$0 < Ln/(Ln+M^{1+}) < 0.5$$

である圧電セラミックスが製造される上記(1)～

(3)のいずれかの圧電セラミックスの製造方法。

(5) Mn酸化物を含有する圧電セラミックスが製造される上記(1)～(4)のいずれかの圧電セラミックスの製造方法。

【0011】

【作用および効果】圧電セラミックスは、通常、出発原料を仮焼して仮焼粉を得、この仮焼粉を成形して焼結することにより製造する。本発明では、 $M^{1+}Bi,Ti,O_{1.5}$ 系組成をもつ圧電セラミックスを製造するに際し、仮焼粉に含まれる結晶の比率を制御することにより、圧電特性、特に $Q_{xxx}$ を向上させる。

【0012】

【発明の実施の形態】圧電セラミックス

本発明により製造される圧電セラミックスは、 $M^{1+}$  ( $M^{1+}$ はSr、BaおよびCaから選択される元素)、Bi、TiおよびOを含有するピスマス層状化合物であり、 $M^{1+}Bi,Ti,O_{1.5}$ 型結晶を含む複合酸化物である。

【0013】 $M^{1+}$ 中の原子比を $Sr_xBa_yCa_z$ で表したとき、

$$x+y+z=1、$$

$$0 \leq x \leq 1、$$

$$0 \leq y \leq 0.9、$$

$$0 \leq z \leq 1$$

であることが好ましい。 $M^{1+}$ に占めるBaの比率yが高くなりすぎると、焼成時に圧電セラミックスが熔融しやすくなる。また、 $M^{1+}$ に占めるCaの比率が高くなりすぎると、抗電界が高くなって分極が困難となる。この点を考慮すると、

$$z < 1$$

とすることが好ましく、

$$z \leq 0.8$$

とすることがより好ましい。ただし、後述するランタノイド酸化物を含有させた場合には、 $M^{1+}$ に占めるCaの比率が高くても、例えば $z=1$ であっても、分極に関して問題は生じない。

【0014】本発明により製造される圧電セラミックスにおいて、 $Q_{xxx}$ をさらに向上させるためには、ランタノイド酸化物を含有させることが好ましい。ランタノイドは、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuであり、これらのうちでは、La、Nd、Sm、Gd、Dy、Ho、ErおよびYbの少なくとも1種が好ましく、Laが最も好ましい。ランタノイド(Ln)を含有する場合、原子比 $Ln/(Ln+M^{1+})$ は、

$$0 < Ln/(Ln+M^{1+}) < 0.5$$

であり、好ましくは

$$0.03 \leq Ln/(Ln+M^{1+}) \leq 0.3$$

である。 $Ln/(Ln+M^{1+})$ が大きすぎると、 $Q_{xxx}$ がかえって低くなってしまふ。Ln酸化物の添加による $Q_{xxx}$ の向上は、焼結性の向上によると考えられる。

【0015】また、Mn酸化物を含有させることによっても $Q_{xxx}$ を向上させることができる。特に、Mn酸化物とLn酸化物とを複合添加することにより、 $Q_{xxx}$ を著しく向上させることができる。ただし、Mn酸化物の含有量が多すぎると比抵抗が低くなって分極処理が困難となることから、Mn酸化物の含有量はMnOに換算して好ましくは0.62質量%未満、より好ましくは0.60質量%以下、さらに好ましくは0.43質量%以下とする。一方、Mn酸化物の添加による効果を十分に発揮させるためには、Mn酸化物はMnOに換算して0.02質量%以上含有されることが好ましく、0.03質量%以上含有される場合、特に $Q_{xxx}$ 向上効果が高くなる。

【0016】また、Co酸化物を含有させることによっても $Q_{xxx}$ を向上させることができる。 $Q_{xxx}$ 向上効果を十分に発揮させるためには、CoO換算の含有量を0.

50 1質量%以上とすることが好ましい。ただし、Co酸化

物の含有量が多すぎると、比抵抗が大きくなって分極が難しくなる。そのため、CoO換算の含有量は、好ましくは0.7質量%未満とし、より好ましくは0.5質量%以下とする。

【0017】本発明により製造される圧電セラミックスは、ピスマス層状化合物である $M^{11}Bi,Ti,O_3$ 型結晶を含み、実質的にこの結晶から構成されていることが好ましいが、完全に均質でなくても、例えば異相を含んでいてもよい。この圧電セラミックス中において、Lnは $M^{11}Bi,Ti,O_3$ 型結晶の $M^{11}$ サイトを主に置換していると考えられるが、一部が他のサイトを置換しているてもよく、また、一部が結晶粒界に存在しているてもよい。

【0018】本発明により製造される圧電セラミックスの全体組成は、 $a \geq 0$ として、一般に $(M^{11}, Ln)_a Bi,Ti,O_3$ とすればよく、また、Mn酸化物やCo酸化物を含有する場合には、これにMnOやCoOが付加されたものとすればよいが、これらから偏倚しているてもよい。例えば、Tiに対する $M^{11} + Ln$ の比率や、Tiに対するBiの比率が、化学量論組成から $\pm 5\%$ 程度ずれていてもよい。例えば、Tiに対するBiの比率をより高くすることで、 $Q_{xxx}$ をより高くすることが可能である。また、酸素量も、金属元素の価数や酸素欠陥などに応じて変化し得る。

【0019】また、本発明により製造される圧電セラミックスには、不純物ないし微量添加物としてPb酸化物、Cr酸化物、Fe酸化物等が含有されていてもよいが、これらの酸化物の含有量は、 $PbO, Cr_2O_3, Fe_2O_3$ などの化学量論組成の酸化物に換算してそれぞれ全体の0.5質量%以下であることが好ましく、これらの酸化物の合計でも0.5質量%以下であることがより好ましい。これらの酸化物の含有量が多すぎると、圧電特性が損なわれることがある。なお、圧電セラミックス中にはPbが含まれないことが最も好ましいが、上記程度の含有量であれば実質的に問題はない。

【0020】本発明により製造される圧電セラミックスの結晶粒は、紡錘状ないし針状である。その平均結晶粒径は特に限定されないが、長軸方向において、好ましくは $1 \sim 10 \mu m$ 、より好ましくは $3 \sim 5 \mu m$ である。

【0021】上記組成の圧電セラミックスのキュリー点は、少なくとも $380^\circ C$ 以上とすることができ、 $430^\circ C$ 以上とすることも容易である。

【0022】本発明により製造される圧電セラミックスは、レゾネータ、高温用センサ等に好適である。使用モードは特に限定されず、例えば厚み縦振動や厚みすべり振動等のいずれのモードも利用可能である。

#### 【0023】製造方法

次に、本発明の製造方法を説明する。

【0024】まず、出発原料として、酸化物、または、焼成により酸化物に変わりうる化合物、例えば、炭酸

塩、水酸化物、シュウ酸塩、硝酸塩等、具体的には $M^{11}CO_3, Bi_2O_3, TiO_2, La_2O_3, MnO_2, MnCO_3$ 等の粉末を用意し、これらをボールミル等により湿式混合する。

【0025】次いで仮焼し、仮焼体を得る。なお、通常、仮焼前に仮成形し、仮焼後に粉砕する。仮焼体の粉砕は、ボールミル等を用いた湿式法によって行うことが好ましい。

【0026】本発明では、出発原料の混合物を仮焼することにより、少なくとも $Bi,Ti,O_3$ 型結晶と $M^{11}Bi,Ti,O_3$ 型結晶とを含む仮焼粉を製造する。本発明では、仮焼粉のX線回折チャートにおいて、 $Bi,Ti,O_3$ 型結晶に由来する回折線の最高強度をAで表し、 $M^{11}Bi,Ti,O_3$ 型結晶に由来する回折線の最高強度をBで表したとき、

$$0.05 \leq B / (A + B) \leq 0.82$$

であり、好ましくは

$$0.05 \leq B / (A + B) \leq 0.67$$

である。 $B / (A + B)$ が小さすぎても大きすぎても、

$Q_{xxx}$ が小さくなる。

【0027】本発明において、回折線の強度はCu-K $\alpha$ 線で測定する。 $Bi,Ti,O_3$ 型結晶に由来する回折線のうち最高強度を示すものは、 $2\theta = 30.1^\circ$ 付近に現れる(171)面の回折線である。一方、 $M^{11}Bi,Ti,O_3$ 型結晶に由来する回折線のうち最高強度を示すものは、 $2\theta = 30.5^\circ$ 付近に現れる(119)面または(0014)面の回折線である。なお、仮焼粉のX線回折チャートには、 $M^{11}TiO_3$ 型結晶に由来するピークが存在することがある。

【0028】 $B / (A + B)$ が上記範囲内にある仮焼粉を得る手段は特に限定されないが、例えば、仮焼条件、特に仮焼温度を制御することによって $B / (A + B)$ の制御が可能である。適切な仮焼温度は実験的に決定すればよいが、好ましくは $720 \sim 980^\circ C$ 、特に $750 \sim 900^\circ C$ の範囲から選択することが好ましい。仮焼時間は特に限定されないが、通常、 $1 \sim 3$ 時間とすることが好ましい。仮焼は空気中で行ってもよく、空気中よりも酸素分圧の低い雰囲気や高い雰囲気、あるいは純酸素雰囲気中に行ってもよい。

【0029】また、 $B / (A + B)$ が上記範囲内にある仮焼粉は、 $B / (A + B)$ の相異なる複数種の仮焼粉の混合物であってもよい。すなわち、仮焼粉は、 $B / (A + B)$ が相対的に小さい仮焼体と、 $B / (A + B)$ が相対的に大きい仮焼体とを独立して製造し、これらを粉砕および混合することにより得た混合物であってもよい。このような混合物においても、 $B / (A + B)$ を上記限定範囲内の値とすることができ、かつ、その場合に本発明の効果が実現する。

【0030】なお、前記複数種の仮焼粉は、混合物となつたときに $B / (A + B)$ が本発明で限定する範囲内に

あればよく、それぞれ単独のときの $B/(A+B)$ は特に限定されない。例えば、 $B/(A+B)$ が0である仮焼粉と $B/(A+B)$ が1である仮焼粉との混合物であってもよい。

【0031】仮焼粉の平均粒径は特に限定されないが、その後の成形のしやすさを考慮すると、1～5 $\mu$ m程度とすることが好ましい。

【0032】次に、仮焼粉に水を少量(4～8質量%程度)添加した後、100～400MPa程度の圧力でプレス成形して、成形体を得る。この際、ポリビニルアルコール等のバインダを添加してもよい。

【0033】次いで、成形体を焼結し、圧電セラミックスを得る。焼成温度は好ましくは1100～1250 $^{\circ}$ Cの範囲から選択し、焼成時間は好ましくは1～5時間程度とする。焼結は空気中で行ってもよく、空気中よりも酸素分圧の低い雰囲気や高い雰囲気、あるいは純酸素雰囲気中に行ってもよい。

【0034】焼結後、分極処理を施す。分極処理の条件は、圧電セラミックスの組成に応じて適宜決定すればよいが、通常、分極温度は150～250 $^{\circ}$ C、分極時間は1～30分間、分極電界は抗電界の1.1倍以上とすればよい。

【0035】

【実施例】以下の手順で、表1に示す圧電セラミックスサンプルを作製した。

【0036】出発原料として、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ の各粉末を、最終組成が $(\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}+\text{MnO}$ (0.31質量%)となるように配合し、純水中でジルコニアボールを利用したボールミルにより10時間湿式混合した。

【0037】次いで、混合物を十分に乾燥し、プレス成形した後、空気中において600～1000 $^{\circ}$ Cの範囲から選択した温度で2時間仮焼した。得られた仮焼体をボールミルで粉碎した後、乾燥し、仮焼粉を得た。これらの仮焼粉について、Cu-K $\alpha$ 線を用いたX線回折を行い、前記した回折線強度AおよびBを測定し、 $B/(A+B)$ を求めた。結果を表1に示す。また、一部の仮焼粉について、X線回折チャートを図1および図2に示す。

【0038】次いで、仮焼粉にバインダ(ポリビニルアルコール)を加えて造粒した。得られた造粒粉を一軸プレス成形機を用いて294MPaの荷重を加え、厚さ約1.5mmの薄板状に成形した。得られた成形体に熱処理を施してバインダを揮発させた後、空気中において1200 $^{\circ}$ Cで4時間焼結した。得られた焼結体を厚さ500 $\mu$ mとなるまでラップ研磨し、さらに、平面寸法が15mm

m $\times$ 15mmとなるように切断した。

【0039】次いで、各焼結体の上下面にCu電極を蒸着により形成した後、250 $^{\circ}$ Cのシリコンオイルバス中において、1.1 $\times E_c$ (MV/m)以上の電界を1分間印加して分極処理を施し、圧電セラミックスサンプルを得た。なお、上記 $E_c$ は、250 $^{\circ}$ Cにおける各焼結体の抗電界である。

【0040】次いで、Cu電極を除去した後、各サンプルをラップ研磨して厚さ435 $\mu$ mの薄板を得た。この薄板の両面にAg電極を蒸着により形成し、ヒューレットパッカード社製インピーダンスアナライザHP4194Aを用いて、厚み縦振動の3次高調波モードでインピーダンス特性を測定し、 $Q_{33}$ を求めた。結果を表1に示す。

【0041】

【表1】

| サンプル<br>No. | A<br>(任意単位) | B<br>(任意単位) | $B/(A+B)$ | $Q_{33}$ |
|-------------|-------------|-------------|-----------|----------|
| 1 (比較)      | 1500        | 0           | 0.00*     | 0        |
| 2 (比較)      | 1657        | 0           | 0.00*     | 0.1      |
| 3           | 1397        | 171         | 0.05      | 10       |
| 4           | 1352        | 217         | 0.14      | 16.7     |
| 5           | 1326        | 316         | 0.19      | 16.6     |
| 6           | 1158        | 396         | 0.25      | 16.9     |
| 7           | 1018        | 512         | 0.33      | 17.1     |
| 8           | 811         | 681         | 0.46      | 15.6     |
| 9           | 553         | 1142        | 0.67      | 13.6     |
| 10          | 197         | 1550        | 0.82      | 10       |
| 11 (比較)     | 103         | 1674        | 0.94*     | 6.6      |

\*: 限定範囲外

【0042】表1から本発明の効果が明らかである。すなわち、仮焼粉において $B/(A+B)$ が本発明で限定する範囲内となるように制御することにより、臨界的に大きな $Q_{33}$ が得られている。

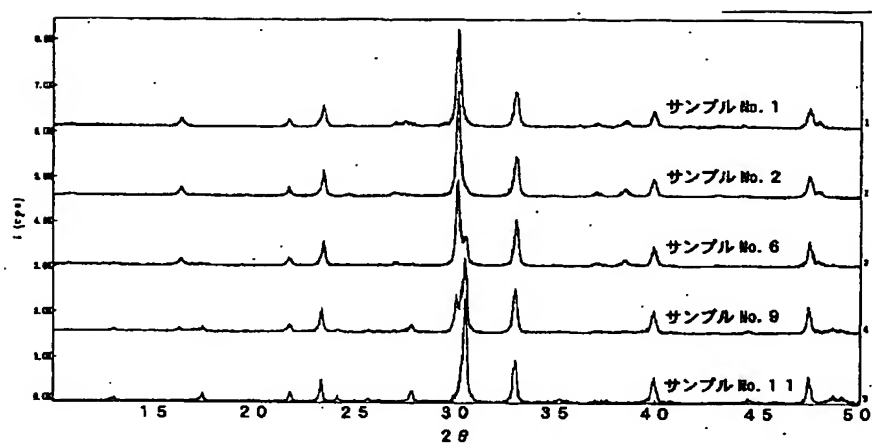
【0043】なお、各サンプルにおいて、キュリー点は800 $^{\circ}$ C以上であった。また、各サンプルを粉末X線回折法により解析したところ、 $\text{CaBi}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ 型結晶の単一相となっていることが確認された。

【図面の簡単な説明】

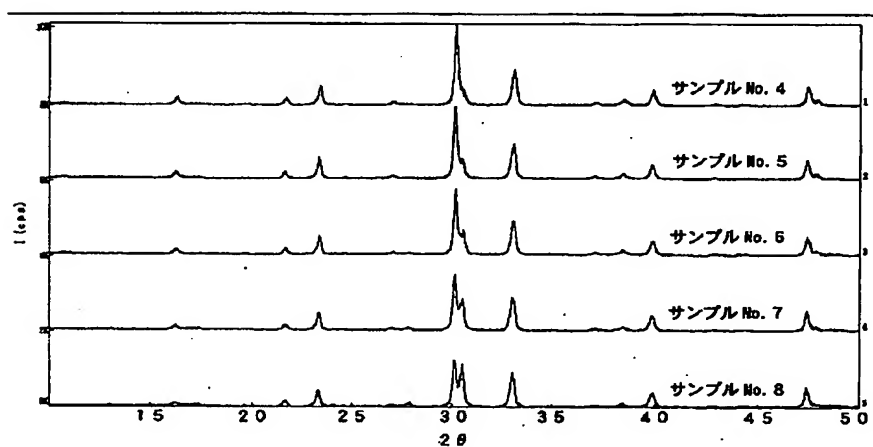
【図1】仮焼粉のX線回折チャートである。

【図2】仮焼粉のX線回折チャートである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 寺内 順治  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ  
ーディーケイ株式会社内

Fターム(参考) 4G031 AA04 AA05 AA06 AA07 AA09  
AA11 AA19 AA35 BA10 CA01